

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-286407

(43)Date of publication of application : 17.11.1989

(51)Int.Cl.

H01F 7/02
C22C 38/00
C25D 7/00

(21)Application number : 63-114943

(71)Applicant : TOKIN CORP

(22)Date of filing : 13.05.1988

(72)Inventor : SATO TAKAFUMI

(54) RARE EARTH PERMANENT MAGNET SUPERIOR IN CORROSION RESISTANCE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the oxidation of a Nd-Fe solid solution phase in electrolytic plating while forming a plating film of good adhesion on the surface of a magnet and plan the improvement of corrosion resistance by using aqueous solution in which dissolved oxygen is eliminated to the utmost.

CONSTITUTION: When an electrolytic plating layer is electrodeposited on the surface of an R-Fe-B (R shows rare earth element containing yttrium) based sintered magnet alloy in an alkaline bath containing metallic salt, the dissolved oxygen of 5.0ppm or less is contained in the alkaline bath. At the time the sintered magnet alloy is made a cathode, and it is desirable that it is soaked in the alkaline bath while an electric current is allowed to flow. Thereby the electrolytic plate layer of good adhesion of the thickness of 0.1 μm or more is formed on the surface of the sintered magnet alloy from the interface with the sintered magnet alloy, an R-Fe solid solution phase is gradually decreased in formation toward the surface of the electrolytic plating layer, and the improvement of corrosion resistance can be made possible.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-286407

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)11月17日

H 01 F 7/02
C 22 C 38/00
C 25 D 7/00

3 0 3

Z-8525-5E
D-8417-4K
K-7325-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 耐食性に優れた希土類永久磁石及びその製造方法

⑰ 特 願 昭63-114943

⑱ 出 願 昭63(1988)5月13日

⑲ 発 明 者 佐 藤 隆 文 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社
内

⑳ 出 願 人 東北金属工業株式会社 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 芦 田 坦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

耐食性に優れた希土類永久磁石及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. R-Fe-B (Rはイットリウムを含む希土類元素を表わす。)系焼結磁石合金の表面に0.1 μ m以上の厚さの密着性の良い電解めっき層を有し、上記電解めっき層は、上記焼結磁石合金との界面から該電解めっき層表面に向ってR-Fe固溶体相が漸減していることを特徴とする耐食性に優れた希土類永久磁石。

2. R-Fe-B (Rはイットリウムを含む希土類元素を表わす。)系焼結磁石合金の表面に電解めっき層をアルカリ性浴から電着させる希土類永久磁石の製造方法において、

上記アルカリ性浴は、5.0ppm以下の溶存酸素を含むことを特徴とする耐食性に優れた希土類永久

磁石の製造方法。

3. 上記焼結磁石合金を陰極とし、通電しながら上記アルカリ性浴に浸漬することを特徴とする第2の請求項記載の耐食性に優れた希土類永久磁石の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はR, Fe, Bを主成分とする永久磁石合金に関し、特に耐食性に優れた希土類永久磁石合金及びその製造方法に関する。

[従来の技術]

R-Fe-B系永久磁石合金は、所定の組成から成るインゴットを粉砕し、粉末冶金法による焼結して得られる。そして、この合金は従来の希土類磁石であるSm-Co系磁石に比較して高い磁気特性を有する。

しかしながら、R-Fe-B系磁石合金は、この金属組織中に、極めて酸化し易いNd-Fe固溶体相を含有している為、磁気回路等の装置に組

み込んだ場合、通常環境条件下でも $\text{Sm}-\text{Co}$ 系磁石に比べ磁石の酸化による特性の劣化、及びそのばらつきも大きい。さらに、磁石から発生した酸化物の飛散による周辺部への影響も引き起こす。

このため得られたこの磁石にめっきを施し耐食性を向上させる試みが、特開昭49-86896号公報、あるいは特開昭60-63901号公報などに見られるが、この場合磁石製造中に発生する酸化を防ぐことは困難である。

一方、従来からアルカリ性水溶液めっき浴にて電解めっきを行うと、金属組織中で極めて酸化され易い $\text{Nd}-\text{Fe}$ 固溶体相が腐食し溶け出し、しまい、きれいな密着性の良いめっき膜は得られず、使用中にその部分より錆が発生し、耐食性に優れためっき膜を得ることが出来ない問題点を有している。

本発明は、前項で述べた問題点を解決するためのものであり、その技術課題は電解めっき中での $\text{Nd}-\text{Fe}$ 固溶体相の酸化を防ぐとともに、磁石

表面に密着性の良いめっき膜を形成し、耐食性に優れた希土類永久磁石合金及びその製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明によれば、 $\text{R}-\text{Fe}-\text{B}$ (R はイットリウムを含む希土類元素を表わす。)系焼結磁石合金の表面に $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の厚さの密着性の良い電解めっき層を有し、この電解めっき層は、この焼結磁石合金との界面から、この電解めっき層表面に向って $\text{R}-\text{Fe}$ 固溶体相が漸減していることを特徴とする耐食性に優れた希土類永久磁石が得られる。

本発明によれば、 $\text{R}-\text{Fe}-\text{B}$ (R はイットリウムを含む希土類元素を表わす。)系焼結磁石合金の表面に、電解めっき層を金属塩を含むアルカリ性浴で電着する希土類永久磁石の製造方法において、上記アルカリ性浴は、 5.0ppm 以下の溶存酸素を含むことを特徴とする耐食性に優れた希土類永久磁石の製造方法が得られる。

ここで、本発明の耐食性に優れた希土類永久磁

石の製造方法において、上記焼結磁石合金を陰極とし、通電しながら上記アルカリ性浴に浸漬することが望ましい。

即ち、金属塩を溶解した水溶液めっき浴、特にアルカリ性のめっき浴にて電解めっきを行うと、 $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 磁石合金の場合、金属組織中で極めて酸化され易い $\text{Nd}-\text{Fe}$ 固溶体相が選択的に腐食してしまう。表面は $\text{Nd}-\text{Fe}$ 固溶体相が腐食し溶け出した部分に穴があり、きれいな密着性の良いめっき膜は得られず、通常環境条件下でもその部分より酸化が進行する。電解めっき中電流密度が高い程、その傾向は顕著である。

この事を様々調べてみると、水溶液中の溶存酸素の量が大きく影響していることが判明した。通常水溶液中に含まれる溶存酸素は多く(飽和値 $20\text{ppm}/\text{l}$)、水溶液中に酸素が溶存していると電解めっき中に、 $\text{Nd}-\text{Fe}$ 固溶体相は酸素の還元により腐食してしまう。

この様に、溶存酸素を多く含む水溶液中で電解めっきを行うと、耐食性に優れためっき膜を得る

ことが困難である。

そこで、本発明では使用する水溶液をあらかじめ N_2 ガスあるいは Ar ガス等の不活性ガスによりバブリングを行い、溶存酸素を極力除去し、その量が $5.0\text{ppm}/\text{l}$ 以下、望ましくは $1.0\text{ppm}/\text{l}$ 以下になる様にすることが必要であることを見出した。

溶存酸素を抜いた水溶液を用いて電解めっきを行った場合、 $\text{Nd}-\text{Fe}$ 固溶体相が選択的に腐食することなく、きれいな密着性の良いめっき膜が得られ、溶存酸素を抜いた効果が顕著に見られた。

アルカリ性浴電解めっきの金属は、磁石中に含まれる希土類金属より酸化されにくい金属であれば何でもよく、一般的にアルカリ性電解めっき浴として、 Cu めっきではピロリン酸銅めっき浴、スズめっきでは、ナトリウム浴あるいはカリウム浴、スズニッケル合金めっきではピロリン酸浴等あげられる。

これらアルカリ性電解めっき浴の pH は $8 \sim 12$ 、浴温は $20 \sim 50^\circ\text{C}$ 、電流密度は $0.5 \sim$

1.0 A/dm² の条件下でめっき膜の形成がなされる。特にCuめっきは、めっき膜表面が大気中にて酸化してしまう為、Niめっきの下地として使われる。

めっき膜の厚さは0.1(μm)未満ではめっきが十分に行なわれない為、磁石表面での酸化が進行し、また10(μm)以上では磁石の単位体積当りに含まれる非磁性部分が多くなり、磁石の磁気性能が低下する為、めっき膜の厚さは0.1～10(μm)の範囲が望ましい。

電解めっきを行う時、通常、試料をめっき液に浸漬してから後、電圧をかけ、電解めっきを行うのが常である。しかしながら、Nd-Fe-B磁石試片をアルカリ性めっき液に浸漬し、そのままにして置くとNd-Fe固溶体相が溶け出し腐食してしまう。液に浸漬し電解めっきを行うと、密着性の良いきれいなめっき膜が形成される。

本発明によれば、溶存酸素を抜いた水溶液を用いたアルカリ性浴中にて電解めっきを行なった場合、磁石表面に密着性の良いめっき膜が形成され、

耐食性に優れ、かつ磁石特性においても劣らない実用上非常に有益な磁石を得ることが可能となった。

以下、その実施例を示す。

[実施例]

実施例1

粉末冶金法によって得られた33Wt%Nd-1.0Wt%B-Febalの組成をもつ焼結体を1×7×10(mm)の大きさに加工し、試料とした。第1表に示すピロリン酸銅めっき浴(ストライク浴)にて、アノード側にCu板、カソード側にNd-Fe-B焼結体試片とし、25℃の浴温中にて、電流密度0.5～2.0A/dm²の範囲で30分間Cuめっきを行った。この時金属塩を溶解するに用いた水溶液は予めN₂ガスにて3時間バブリングし、溶存酸素を極力除去したものであり1.0ppm/lの溶存酸素量であった。

以下余白

第1表

| ピロリン酸銅めっき浴 | 10.0 | 0.5～2.0 A/dm ² | 30分間 | 25℃ |
|------------|--|--|--|------------|
| | pH | 電流密度 | 時間 | 浴温 |
| | 14 (g/l) | 120 (g/l) | 10 (g/l) | 1.0(ppm/l) |
| | Cu ₂ P ₂ O ₇ ・3H ₂ O | K ₄ P ₂ O ₇ | K ₂ C ₂ O ₄ ・H ₂ O | 溶存酸素量 |
| | 組成 | | | |

以下余白

電解密度を変化させた各試料について測定しためっき層の厚さとその外観を第2表に示す。

第2表に示される様に電流密度が増加するにつれ、めっき層は厚くなり、特に0.75～1.0A/dm²の電流密度で非常にきれいな金属光沢のあるCuめっきが得られた。

以下余白

第 3 表

| 試験法 | 方 法 | N ₂ バブリング | |
|-------|------------------------|----------------------|---------------------|
| | | 有 (溶存酸素量1.0 ppm/ℓ) | 無 |
| 腐食試験 | 丸みのある金箔片でめっきをこする (10回) | ふくれ 無 | ふくれ 有 |
| 折曲げ試験 | 90度曲げに曲げる (1回) | 剥離 無 | 剥離 有 |
| 衝撃試験 | 鋼球でめっき面をたたく 2000回/分 | 剥離 無 ふくれ | 剥離 有 (10秒以内) ふくれ |

以下余白

第 2 表

| N ₂ バブリング有 (溶存酸素量1.0ppm/ℓ) | | | N ₂ バブリング無 | |
|---------------------------------------|----------|------------------|-----------------------------|---------|
| 電流密度 | めっき厚 | 外 観 | 外 観 | |
| 0.5 (A/cm ²) | — | 表面にうまめっきされない | 表面にうまめっきされない | |
| 0.75 " | 1.6 (μm) | 金属光沢のある密着性の良いめっき | Nd-Fe固溶体相が溶け出し 穴のあいためっき膜 | |
| 1.0 " | 2.7 " | | | |
| 1.25 " | 4.0 " | 部分側に赤茶色の部分もある | | |
| 1.5 " | 4.5 " | が、密着性の良いめっき | | |
| 2.0 " | 5.3 " | | | 穴が大きくなる |

以下余白

特開平1-286407 (4)

この時、素地 (Nd-Fe-B) と Cuめっきとの界面に組織写真を第1図のSEM写真1に示した。第1図は素地との密着性が非常に良く、のりの良いCuめっきが得られていることを示している。

次に、密着力試験として試片に外力 (摩擦、折り曲げ、衝撃等) を加えた時の影響を定性的に確かめた結果を第3表に示した。

以下余白

さらにNd-Fe-B磁石表面にCu下地めっき後露解Niめっき処理を施した。これら試験片を60℃×95%の恒温恒湿の条件下で1000時間耐食性試験を行った時の結果を第4表に示す。

以下余白

第 4 表

| | N ₂ パブリング | |
|----------|--------------------------------|-----------------------------|
| | 有 (溶存酸素量 1.0 ppm/d) | 無 |
| Cuめっき | Cuが酸化し、金属光沢はなくなるが、皮膜の剥離、ふくれはなし | 穴のあいた場所から equal 赤さび |
| | 全く変化なし | 剥離、ふくれあり |
| Cu+Niめっき | | 表面にはさびは見られないが、めっき膜が厚み、内部で酸化 |
| | | |

以下余白

第 5 表

| 比 較 例 | 溶存酸素量 (ppm) | 表 面 状 態 |
|-------------|-------------|------------------------|
| 実 施 例 | 10.5 | Nd-Fe固溶体相が析出し穴のあいためっき膜 |
| | 7.3 | ↓ |
| | 5.0 | 穴は小さくなる |
| 実 施 例 | 2.7 | 金属光沢のある密着性の良いめっき |
| | 1.0 | " |

以下余白

特開平1-286407(5)

また、第5表に溶存酸素量とめっき表面状態を示した。

本発明による試験片は赤さび、剥離、ふくれ等の欠点を生ずることなく、非常に耐食性に優れていることがわかる。

以下余白

実施例 2

第6表に示す様に、溶存酸素を抜いた水溶液を用いたスズめっき浴（ナトリウム浴）にて、アノード側にSn板、カソード側にNd-Fe-B焼結体試片とし、60℃の浴温中にて、電流密度1.0 A/dm²で10分間電解めっきを行ったところ、5.0 μmスズめっき層が得られた。

素地とスズめっきとの密着性は非常に良く、密着力試験でもふくれ、剥離等の欠陥は無かった。

又、60℃×95%の恒温、恒湿の条件下で1000時間耐食性試験を行ったところ、赤さび、ふくれ、剥離等の変化は何ら観察されなかった。

以下余白

第 6 表

| スズめっき浴 (ナトリウム浴) | | | | | |
|-----------------|---|------------|------|-----------------------|--|
| 組成 | $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 90 (g/l) | pH | 9.5 | |
| | NaOH | 10 (g/l) | 電流密度 | 1.0 A/dm ² | |
| 成分 | CH ₃ COONa | 15 (g/l) | 時間 | 10分間 | |
| | H ₂ O ₂ | 1.5 (g/l) | 浴温 | 60℃ | |
| | 溶存酸素量 | 1.0(ppm/l) | | | |

以下省略

実施例 3

第7表に示す様に、溶存酸素を抜いた水溶液を用いたスズ-ニッケル合金めっき浴（ピロリン酸浴、Sn70-Ni30浴）にて、アノード側に70Wt%Sn-30Wt%Ni合金板、カソード側にNd-Fe-B焼結体試片とし、50℃の浴温中にて、電流密度1.0 A/dm²で10分間電解めっきを行ったところ、4.0 μmスズ-ニッケルめっき層が得られた。

合金板の素地とスズめっき層との密着性は非常に良く、密着力試験でもふくれ、剥離等の欠陥は無かった。

又、60℃×95%の恒温恒湿の条件下で1000時間耐食性試験を行ったところ、赤さび、ふくれ、剥離等の変化は何ら見られず、耐食性に非常に優れていることがわかった。

以下省略

第 7 表

| スズ-ニッケル合金めっき浴 (ピロリン酸浴) | | | | | |
|------------------------|--|------------|------|-----------------------|--|
| 組成 | $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 28 (g/l) | pH | 9.5 | |
| | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 30 (g/l) | 電流密度 | 1.0 A/dm ² | |
| | $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 200 (g/l) | 時間 | 10分間 | |
| 成分 | クエン酸アンモニウム | 20 (g/l) | 浴温 | 50℃ | |
| | $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ | 20 (g/l) | | | |
| | 溶存酸素量 | 1.0(ppm/l) | | | |

以下省略

[発明の効果]

以上の詳述したように、本発明によれば、溶存酸素量を極力とり除いた水溶液を用いることにより、アルカリ性浴中にて電解めっきした場合、R-Fe-B磁石合金表面に密着性の良いめっき膜が形成され、耐食性に非常に優れた希土類永久磁石を得ることが出来る。

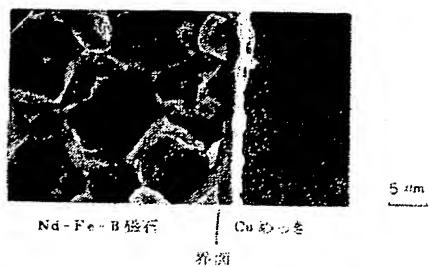
4. 図面の簡単な説明

第1図はNd-Fe-B磁石表面にCuめっきした時の境界付近の破断面の金属組織を示すSEM写真である。

第2図は従来法によるめっき表面の金属組織を示すSEM写真である。



第 1 図



第 2 図

